



⑮ **BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 199 59 722 A 1**

⑳ Aktenzeichen: 199 59 722.7  
㉑ Anmeldetag: 10. 12. 1999  
㉒ Offenlegungstag: 13. 6. 2001

⑤① Int. Cl. 7:  
**C 07 F 5/02**  
H 01 M 6/16  
H 01 M 10/40  
H 01 G 9/022

**DE 199 59 722 A 1**

㉑ **Anmelder:**  
Merck Patent GmbH, 64293 Darmstadt, DE

㉒ **Erfinder:**  
Heider, Udo, Dr., 64560 Riedstadt, DE; Schmidt,  
Michael, Dr., 64331 Weiterstadt, DE; Kühner,  
Andreas, Dr., 64289 Darmstadt, DE; Schmenger,  
Andrea, 64560 Riedstadt, DE

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

- ⑤④ Alkylspiroboratsalze zur Anwendung in elektrochemischen Zellen  
⑤⑦ Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von  
Boratsalzen und deren Anwendung in elektrochemischen  
Zellen.

**DE 199 59 722 A 1**

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Spiroboratsalzen und deren Anwendung in elektrochemischen Zellen.

- 5 Lithiumionen-Batterien gehören zu den aussichtsreichsten Systemen für mobile Anwendungen. Die Einsatzgebiete reichen dabei von hochwertigen Elektronikgeräten (z. B. Mobiltelefone, Camcorder) bis hin zu Batterien für Kraftfahrzeuge mit Elektroantrieb.

Wiederaufladbare Lithiumbatterien werden seit den frühen neunziger Jahren kommerziell angeboten.

- 10 Diese Batterien bestehen aus Kathode, Anode, Separator und einem nichtwässrigen Elektrolyt. Als Kathode werden typischerweise  $\text{Li}(\text{MnMe}_2)_2\text{O}_4$ ,  $\text{Li}(\text{CoMe}_2)_2\text{O}_2$ ,  $\text{Li}(\text{CoNi}_x\text{Me}_2)_2\text{O}_2$  oder andere Lithium-Interkalation und Insertions-Verbindungen verwendet. Anoden können aus Lithium-Metall, Kohlenstoffen, Graphit, graphitischen Kohlenstoffen oder anderen Lithium-Interkalation und Insertions-Verbindungen oder Legierungsverbindungen bestehen. Als Elektrolyt werden Lösungen mit Lithiumsalzen wie  $\text{LiPF}_6$ ,  $\text{LiBF}_4$ ,  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{LiAsF}_6$ ,  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ ,  $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$  oder  $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$  und deren Mischungen in aprotischen Lösungsmitteln verwendet.

- 15 Mit  $\text{LiPF}_6$  wird derzeit in vielen Lithiumionen-Batterien eine stark hydrolyseempfindliche und thermisch instabile Substanz als Leitsalz verwendet. Im Kontakt mit der Feuchtigkeit der Luft und/oder Restwasser der Lösungsmittel entsteht sofort Flußsäure HF. Neben den toxischen Eigenschaften wirkt HF negativ auf das Zyklenverhalten und somit auf die Performance der Lithiumbatterie, da Metalle aus den Elektroden herausgelöst werden können.

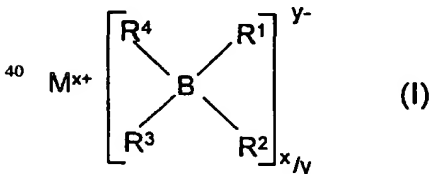
- 20 In US 4505997 werden Lithiumimide und in US 5273840 Lithiummethanide beschrieben. Beide Salze besitzen eine hohe anodische Stabilität und bilden in organischen Carbonaten Lösungen mit hoher Leitfähigkeit. Aluminium, der kathodische Stromableiter in Lithiumionen Batterien, wird zumindest von Lithiumimid in nicht ausreichendem Maße passiviert. Lithiummethanid hingegen läßt sich nur mit sehr großem Aufwand herstellen und reinigen. Zudem hängen die elektrochemischen Eigenschaften wie Oxidationsstabilität und Passivierung von Aluminium sehr stark von der Reinheit des Methanids ab.

- 25 Mit Lithiumbis[5-fluoro-2-olato-benzensulfonato(2-)-O']borat(1-) wird ein Leitsalz beschrieben, das aufgrund seiner Eigenschaften als vielversprechendes Leitsalz zum Einsatz in Lithiumionen-Batterien zu bewerten ist. Problematisch ist jedoch die kostenintensive und komplizierte Synthese der Vorstufen.

- 30 Anionische Chelatkomplexe des Boratanions werden in EP 698301 beschrieben. Bei der Verwendung organischer aromatischer Diole oder aromatischer Hydroxysäuren als Liganden werden eine sehr hohe thermische Stabilität und eine gute Delokalisation der negativen Ladung beobachtet. Nachteilig erweist sich die fehlende Oxidationsstabilität bzw. zu geringe Leitfähigkeit in aprotischen Lösungsmitteln, die standardmäßig in elektrochemischen Zellen eingesetzt werden. Die bekannten Spiroborate besitzen eine optimierte Leitfähigkeit bei gleichzeitig unzureichender Oxidationsstabilität oder eine optimierte Oxidationsstabilität bei gleichzeitig unzureichender Leitfähigkeit.

- 35 Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist es deshalb, Materialien zur Verfügung zu stellen, die eine verbesserte Leitfähigkeit aufweisen und elektrochemisch stabil sind.

Die erfindungsgemäße Aufgabe wird gelöst durch Boratsalze der allgemeinen Formel



- 45 worin bedeuten:

M ein Metallion oder Tetraalkylammoniumion

x, y 1, 2, 3, 4, 5 oder 6

- 50  $\text{R}^1$  bis  $\text{R}^4$  gleich oder verschieden, gegebenenfalls durch eine Einfach oder Doppelbindung direkt miteinander verbundener Alkoxy- oder Carboxyreste ( $\text{C}_1$ - $\text{C}_8$ ).

Ist  $\text{M}^{x+}$  ein Tetraalkylammoniumion entsprechend der allgemeinen Formel  $[\text{NR}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{R}^4]^+$  können die Reste  $\text{R}^1$  bis  $\text{R}^4$  gleich oder verschieden, gegebenenfalls durch eine Einfach- oder Doppelbindung direkt miteinander verbunden sein und die Bedeutung  $\text{C}_n\text{F}_{(2n+1-x)}\text{H}_x$  mit  $n = 1-6$  und  $x = 0-13$  haben.

- 55 Besonders geeignet sind Boratsalze entsprechend Formel (I), dadurch gekennzeichnet, daß M, x, y und  $\text{R}^1$  bis  $\text{R}^4$  die oben angegebene Bedeutung haben und  $\text{R}^1$  bis  $\text{R}^4$  optional teilweise oder vollständig durch elektronenziehende Gruppen substituiert sind, ausgewählt aus der Gruppe

$\text{F}$ ,  $\text{Cl}$ ,  $\text{N}(\text{C}_n\text{F}_{(2n+1-x)}\text{H}_x)_2$ ,  $\text{O}(\text{C}_n\text{F}_{(2n+1-x)}\text{H}_x)$ ,  $\text{SO}_2(\text{C}_n\text{F}_{(2n+1-x)}\text{H}_x)$

- 60

mit

n 1, 2, 3, 4, 5 oder 6 und

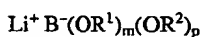
x 0 bis 13.

- 65 Überraschend wurde gefunden, daß die erfindungsgemäßen Salze eine sehr hohe elektrochemische Stabilität aufweisen. Die Verbindungen der Formel (I) weisen neben der für Borate typischen thermischen Stabilität gleichzeitig eine hohe Oxidationsstabilität auf.

Es wurde gefunden, daß die erfindungsgemäßen Salze eine hohe ionische Leitfähigkeit in aprotischen Lösungsmitteln aufweisen.

Geeignete Lösungsmittel sind die gängigen Batterie-Lösungsmittel, vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe Dimethylcarbonat, Diethylcarbonat, Propylencarbonat, Ethylencarbonat, Ethylmethylcarbonat, Methylpropylcarbonat,  $\gamma$ -Butyrolacton, Methylacetat, Ethylacetat, Methylpropionat, Ethylpropionat, Methylbutyrat, Ethylbutyrat, Dimethylsulfoxid, Dioxolan, Sulfolan, Acetonitril, Acrylnitril, Tetrahydrofuran, 2-Methyl-Tetrahydrofuran und deren Mischungen.

Es können die Boratsalze der Formel (I) und deren Mischungen in Elektrolyten für elektrochemische Zellen verwendet werden. Sie können als Leitsalze oder Additive eingesetzt werden. Ebenso können sie in Anteilen zwischen 1 und 99% in Kombination mit anderen Leitsalzen, die in elektrochemischen Zellen Anwendung finden, verwendet werden. Geeignet sind z. B. Leitsalze ausgewählt aus der Gruppe  $\text{LiPF}_6$ ,  $\text{LiBF}_4$ ,  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{LiAsF}_6$ ,  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ ,  $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$  oder  $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$  und deren Mischungen. Die Elektrolyte können auch organische Isocyanate (DE 199 44 603) zur Herabsetzung des Wassergehaltes enthalten. Ebenso können die Elektrolyte organische Alkalisalze (DE 199 10 968) als Additiv enthalten. Geeignet sind Alkaliborate der allgemeinen Formel



worin, 15

m und p 0, 1, 2, 3 oder 4 mit  $m+p = 4$  und

$\text{R}^1$  und  $\text{R}^2$  gleich oder verschieden sind,

gegebenenfalls durch eine Einfach- oder Doppelbindung direkt miteinander verbunden sind,

jeweils einzeln oder gemeinsam die Bedeutung eines aromatischen oder aliphatischen Carbon-, Dicarbon- oder Sulfonsäurerestes haben, oder 20

jeweils einzeln oder gemeinsam die Bedeutung eines aromatischen Rings aus der Gruppe Phenyl, Naphthyl, Anthracenyl oder Phenanthrenyl, der unsubstituiert oder ein- bis vierfach durch A oder Hal substituiert sein kann, haben oder

jeweils einzeln oder gemeinsam die Bedeutung eines heterocyclischen aromatischen Rings aus der Gruppe Pyridyl, Pyrazyl oder Bipyridyl, der unsubstituiert oder ein- bis dreifach durch A oder Hal substituiert sein kann, haben oder

jeweils einzeln oder gemeinsam die Bedeutung einer aromatischen Hydroxysäure aus der Gruppe aromatischer Hydroxy-Carbonsäuren oder aromatischer Hydroxy-Sulfonsäuren, der unsubstituiert oder ein- bis vierfach durch A oder Hal substituiert sein kann, 25

haben und

Hal F, Cl oder Br

und 30

A Alkyl mit 1 bis 6 C-Atomen, das ein- bis dreifach halogeniert sein kann, bedeuten. Ebenso geeignet sind Alkalialkoholate der allgemeinen Formel

$\text{Li}^+ \text{OR}^-$  35

sind, worin R 35

die Bedeutung eines aromatischen oder aliphatischen Carbon-, Dicarbon- oder Sulfonsäurerestes hat, oder

die Bedeutung eines aromatischen Rings aus der Gruppe Phenyl, Naphthyl, Anthracenyl oder Phenanthrenyl, der unsubstituiert oder ein- bis vierfach durch A oder Hal substituiert sein kann, hat oder

die Bedeutung eines heterocyclischen aromatischen Rings aus der Gruppe Pyridyl, Pyrazyl oder Bipyridyl, der unsubstituiert oder ein- bis dreifach durch A oder Hal substituiert sein kann, hat oder 40

die Bedeutung einer aromatischen Hydroxysäure aus der Gruppe aromatischer Hydroxy-Carbonsäuren oder aromatischer Hydroxy-Sulfonsäuren, der unsubstituiert oder ein- bis vierfach durch A oder Hal substituiert sein kann, 45

hat und

Hal F, Cl, oder Br, 45

und

A Alkyl mit 1 bis 6 C-Atomen, das ein- bis dreifach halogeniert sein kann.

Auch Lithiumkomplexsalze der Formel

50

55

wobei

$\text{R}^1$  und  $\text{R}^2$  gleich oder verschieden sind, gegebenenfalls durch eine Einfach- oder Doppelbindung direkt miteinander verbunden sind, jeweils einzeln oder gemeinsam die Bedeutung eines aromatischen Rings aus der Gruppe Phenyl, Naphthyl, Anthracenyl oder Phenanthrenyl, der unsubstituiert oder ein- bis sechsfach durch Alkyl ( $\text{C}_1$  bis  $\text{C}_6$ ), Alkoxygruppen ( $\text{C}_1$  bis  $\text{C}_6$ ) oder Halogen (F, Cl, Br) substituiert sein kann, haben, 60

oder jeweils einzeln oder gemeinsam die Bedeutung eines aromatischen heterozyklischen Rings aus der Gruppe Pyridyl, Pyrazyl oder Pyrimidyl, der unsubstituiert oder ein- bis vierfach durch Alkyl ( $\text{C}_1$  bis  $\text{C}_6$ ), Alkoxygruppen ( $\text{C}_1$  bis  $\text{C}_6$ ) oder Halogen (F, Cl, Br) substituiert sein kann, haben, 65

oder jeweils einzeln oder gemeinsam die Bedeutung eines aromatischen Rings aus der Gruppe Hydroxylbenzoesulfonyl, Hydroxynaphthalinsulfonyl, Hydroxylbenzoesulfonyl und Hydroxynaphthalinsulfonyl, der unsubstituiert oder ein- bis vierfach durch Alkyl ( $\text{C}_1$  bis  $\text{C}_6$ ), Alkoxygruppen ( $\text{C}_1$  bis  $\text{C}_6$ ) oder Halogen (F, Cl, Br) substituiert sein kann, haben,

3

# DE 199 59 722 A 1

R<sup>3</sup>-R<sup>6</sup> können jeweils einzeln oder paarweise, gegebenenfalls durch eine Einfach oder Doppelbindung direkt miteinander verbunden, folgende Bedeutung haben:

1. Alkyl (C<sub>1</sub> bis C<sub>6</sub>), Alkyloxy (C<sub>1</sub> bis C<sub>6</sub>) oder Halogen (F, Cl, Br)
2. ein aromatischer Ring aus den Gruppen Phenyl, Naphthyl, Anthracenyl oder Phenanthrenyl, der unsubstituiert oder ein- bis sechsfach durch Alkyl (C<sub>1</sub> bis C<sub>6</sub>), Alkoxygruppen (C<sub>1</sub> bis C<sub>6</sub>) oder Halogen (F, Cl, Br) substituiert sein kann,
- Pyridyl, Pyrazyl oder Pyrimidyl, der unsubstituiert oder ein- bis vierfach durch Alkyl (C<sub>1</sub> bis C<sub>6</sub>), Alkoxygruppen (C<sub>1</sub> bis C<sub>6</sub>) oder Halogen (F, Cl, Br) substituiert sein kann,
- die über folgendes Verfahren (DE 199 32 317) dargestellt werden
  - a) 3-, 4-, 5-, 6-substituiertes Phenol in einem geeigneten Lösungsmittel mit Chlorsulfonsäure versetzt wird,
  - b) das Zwischenprodukt aus a) mit Chlortrimethylsilan umgesetzt, filtriert und fraktioniert destilliert wird,
  - c) das Zwischenprodukt aus b) mit Lithiumtetramethanolat-borat(1-), in einem geeigneten Lösungsmittel umgesetzt und daraus das Endprodukt isoliert wird, können im Elektrolyten enthalten sein.

Ebenso können die Elektrolyte Verbindungen der folgenden Formel (DE 199 41 566)



- wobei  
 Kt = N, P, As, Sb, S, Se  
 A = N, P, P(O), O, S, S(O), SO<sub>2</sub>, As, As(O), Sb, Sb(O)  
 R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup>  
 gleich oder verschieden
- H, Halogen, substituiertes und/oder unsubstituiertes Alkyl C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>, substituiertes und/oder unsubstituiertes Alkenyl mit 1-18 Kohlenstoffatomen und einer oder mehreren Doppelbindungen, substituiertes und/oder unsubstituiertes Alkynyl mit 1-18 Kohlenstoffatomen und einer oder mehreren Dreifachbindungen, substituiertes und/oder unsubstituiertes Cycloalkyl C<sub>m</sub>H<sub>2m-1</sub>, ein- oder mehrfach substituiertes und/oder unsubstituiertes Phenyl, substituiertes und/oder unsubstituiertes Heteroaryl,
- A kann in verschiedenen Stellungen in R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> und/oder R<sup>3</sup> eingeschlossen sein,  
 Kt kann in cyclischen oder heterocyclischen Ring eingeschlossen sein,  
 die an Kt gebundenen Gruppen können gleich oder verschieden sein  
 mit  
 n = 1-18  
 m = 3-7  
 k = 0, 1-6  
 l = 1 oder 2 im Fall von x = 1 und 1 im Fall x = 0  
 x = 0, 1  
 y = 1-4
- bedeuten, enthalten. Das Verfahren zur Herstellung dieser Verbindungen ist dadurch gekennzeichnet, daß ein Alkalisalz der allgemeinen Formel



- mit D<sup>+</sup> ausgewählt aus der Gruppe der Alkalimetalle in einem polaren organischen Lösungsmittel mit einem Salz der allgemeinen Formel



- wobei  
 Kt, A, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, k, l, x und y die oben angegebene Bedeutung haben  
 und  
 E F<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>, BF<sub>4</sub><sup>-</sup>, ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>, AsF<sub>6</sub><sup>-</sup>, SbF<sub>6</sub><sup>-</sup> oder PF<sub>6</sub><sup>-</sup>  
 bedeutet, umgesetzt wird.
- Aber auch Elektrolyte enthaltend Verbindungen der allgemeinen Formel (DE 199 53 638)



- mit  
 X H, F, Cl, C<sub>n</sub>F<sub>2n+1</sub>, C<sub>n</sub>F<sub>2n-1</sub>, (SO<sub>2</sub>)<sub>k</sub>N(CR<sup>1</sup>R<sup>2</sup>R<sup>3</sup>)<sub>2</sub>  
 Y H, F, Cl  
 Z H, F, Cl  
 R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> H und/oder Alkyl, Fluoralkyl, Cycloalkyl  
 m 0-9 und falls X = H, m ≠ 0  
 n 1-9  
 k 0, falls m = 0 und k = 1, falls m = 1-9,  
 hergestellt durch die Umsetzung von teil- oder perfluorierten Alkylsulfonylfluoriden mit Dimethylamin in organischen Lösungsmitteln sowie Komplexsalze der allgemeinen Formel (DE 199 51 804)



worin bedeuten:

x, y 1, 2, 3, 4, 5, 6

$M^{x+}$  ein Metallion

E einer Lewis-Säure, ausgewählt aus der Gruppe

$BR^1R^2R^3$ ,  $AlR^1R^2R^3$ ,  $PR^1R^2R^3R^4R^5$ ,  $AsR^1R^2R^3R^4R^5$ ,  $VR^1R^2R^3R^4R^5$ ,

$R^1$  bis  $R^5$  gleich oder verschieden, gegebenenfalls durch eine Einfach- oder Doppelbindung direkt miteinander verbunden sind, jeweils einzeln oder gemeinsam die Bedeutung eines Halogens (F, Cl, Br),

eines Alkyl- oder Alkoxyrestes ( $C_1$  bis  $C_8$ ) der teilweise oder vollständig durch F, Cl, Br substituiert sein kann,

eines, gegebenenfalls über Sauerstoff gebundenen aromatischen Rings aus der Gruppe Phenyl, Naphthyl, Anthracenyl oder Phenanthrenyl, der unsubstituiert oder ein- bis sechsfach durch Alkyl ( $C_1$  bis  $C_8$ ) oder F, Cl, Br substituiert sein kann

eines, gegebenenfalls über Sauerstoff gebundenen aromatischen heterozyklischen Rings aus der Gruppe Pyridyl, Pyrazyl oder Pyrimidyl, der unsubstituiert oder ein- bis vierfach durch Alkyl ( $C_1$  bis  $C_8$ ) oder F, Cl, Br substituiert sein kann, haben können und

$ZOR^6$ ,  $NR^6R^7$ ,  $CR^6R^7R^8$ ,  $OSO_2R^6$ ,  $N(SO_2R^6)(SO_2R^7)$ ,  $C(SO_2R^6)(SO_2R^7)(SO_2R^8)$ ,  $OCOR^6$ , wobei

$R^6$  bis  $R^8$  gleich oder verschieden sind, gegebenenfalls durch eine Einfach- oder Doppelbindung direkt miteinander verbunden sind, jeweils einzeln oder gemeinsam die Bedeutung

eines Wasserstoffs oder die Bedeutung wie  $R^1$  bis  $R^5$  haben, hergestellt durch Umsetzung von einem entsprechenden Bor- oder Phosphor-Lewis-Säure-Solvenz-Addukt mit einem Lithium- oder Tetraalkylammonium-Imid, -Methanid oder -Triflat, können verwendet werden.

Diese Elektrolyte können in elektrochemischen Zellen eingesetzt werden, mit Kathoden aus gängigen Lithium-Interkalations und Insertionsverbindungen aber auch mit Kathodenmaterialien, die aus Lithium-Mischoxid-Partikel bestehen, die mit einem oder mehreren Metalloxiden oder Polymeren beschichtet sind.

Lithium-Mischoxid-Partikel beschichtet mit einem oder mehreren Metalloxiden erhalten durch ein Verfahren (DE 199 22 522) dadurch gekennzeichnet, daß die Partikel in einem organischen Lösungsmittel suspendiert werden, die Suspension mit einer Lösung einer hydrolysierbaren Metallverbindung und einer Hydrolyselösung versetzt und danach die beschichteten Partikel abfiltriert, getrocknet und gegebenenfalls calciniert werden. Lithium-Mischoxid-Partikel beschichtet mit einem oder mehreren Polymeren erhalten durch ein Verfahren (DE 199 46 066), dadurch gekennzeichnet, daß die Partikel in einer Lösung, enthaltend Polymere aus der Gruppe Polyimide, Polyaniline, Polypyrrole, Polythiophene, Polyacetylene, Polyacrylnitrile, carbonisierten Polyacrylnitrile, Polyp-phenylene, Polyphenylenvinylene, Polyquinoline, Polyquinoxaline, Polyphtalocyaninsiloxane, Polyvinylidenfluoride, Polytetrafluorethylene, Polyethylmetacrylate, Polymethylmetacrylate, Polyamide, Copolymeren mit Vinylethern, Cellulose, Polyfluorethylene, Polyvinylalkohole und Polyvinylpyridine sowie deren Derivate ausgewählt, suspendiert werden und danach die beschichteten Partikel abfiltriert, getrocknet und gegebenenfalls calciniert werden.

Die erfindungsgemäßen Boratsalze sind damit besonders als Leitsalze oder Additive für elektrochemische Zellen geeignet. Sie sind für die Verwendung in Batterien, insbesondere Lithiumionen-Batterien, und Superkondensatoren geeignet.

Nachfolgend wird ein allgemeines Beispiel der Erfindung näher erläutert.

Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Boratsalze wird ein Lithiumtetraalkoholatoborat oder ein 1 : 1 Gemisch aus Lithiumalkoholat mit einem entsprechenden Borsäureester in einem aprotischen Lösungsmittel vorgelegt. Diese Lösung wird gegebenenfalls etwas erwärmt, so daß das Borat in Lösung geht.

Für die Reaktion geeignete Lithiumtetraalkoholatoborate sind die Derivate des Methanol, Ethanol, Propanol aber auch anderer kurzketziger Alkohole. Besonders bevorzugt wird jedoch mit den Derivaten des Methanol oder Ethanol gearbeitet, da diese Alkohole sich aufgrund ihres niedrigen Siedepunktes nach erfolgter Komplexbildung bei relativ niedrigen Temperaturen aus dem Reaktionsgemisch entfernen lassen.

Zur Komplexbildung wird eine geeignete Hydroxyl- oder Carboxylverbindung im Verhältnis 2 : 1 oder 4 : 1, falls notwendig unter Schutzgasatmosphäre, bei Raumtemperatur zugegeben. Zur Vervollständigung der Reaktion wird die Reaktionslösung gegebenenfalls bei einer Temperatur zwischen 60 bis 150°C, vorzugsweise zwischen 60 bis 120°C, für eine Zeit nachgerührt. Das Nachrühren kann sich bei sehr schnell verlaufenden Komplexbildungsreaktionen erübrigen.

Es können aprotische Lösungsmittel, vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe Acetonitril, Aceton, Nitromethan, Dimethylformamid, Toluol, Dimethylcarbonat, Diethylcarbonat, Dimethylacetamid und Dimethylsulfoxid, verwendet werden. Besonders bevorzugt wird Toluol eingesetzt.

Unter Anlegen eines leichten Vakuums und evtl. durch leichtes Erwärmen auf etwa 50 bis 60°C wird der während der Reaktion gebildete Alkohol, falls dieser bei der nachfolgenden Isolierung des hergestellten Komplexsalzes stört, abgetrennt. Je nach Löslichkeit des hergestellten Lithiumkomplexsalzes im verwendeten aprotischen Lösungsmittel wird die Reaktionslösung eingeeengt, bzw. das Lösungsmittel vollständig abdestilliert und sofern nicht spontan eine Auskristallisation erfolgt, für mehrere Stunden auf eine Temperatur von 0 bis 10°C abgekühlt. Das kristalline Produkt wird in üblicher Weise abgetrennt und durch langsames Erwärmen getrocknet.

Zur Komplexbildung in Frage kommen insbesondere Alkoholate und in benachbarten Positionen hydroxylierte Dialkoholate, wie Perfluorpinakolat, Perfluorglycolat und 1,2-Dihydroxyperfluorpropylat.

Die nachfolgenden Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern, ohne sie jedoch zu beschränken.

# DE 199 59 722 A 1

## Beispiele

### Beispiel 1

#### Darstellung von Lithiumbis[perfluorpinakolyl-O,O'(2-)]borat(1-)

2 mol Perfluorpinakol werden in Toluol gelöst. Diese Lösung wird zu einer Suspension aus 1 mol Lithiummethanolatoborat in Toluol gegeben. Das Reaktionsgemisch wird auf 100°C erhitzt und das entstehende Methanol abdestilliert. Beim Abkühlen fallen farblose, nadelförmige Kristalle aus.

Das Salz wird durch Umkristallisation gereinigt und im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

### Beispiel 2

#### Elektrochemische Stabilität der Elektrolyten in EC/DMC

In einer Meßzelle mit Platinelektrode, Lithiumgegenelektrode und Lithiumreferenzelektrode wurden jeweils mehrere Zyklovoltammogramme hintereinander aufgenommen. Hierzu wurde ausgehend vom Ruhepotential das Potential zuerst mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 20 mV/s auf 6 V gegen Li/Li<sup>+</sup> erhöht und im weiteren Verlauf zurück auf das Ruhepotential gefahren.

Es zeigt sich der in Abb. 1 angegebene charakteristische Verlauf. Der Elektrolyt ist somit für einen Einsatz in Lithium-Ionen-Batterien mit Übergangsmetallkathode geeignet.

### Beispiel 3

#### Ionische Leitfähigkeit des Leitsalzes in EC/DMC

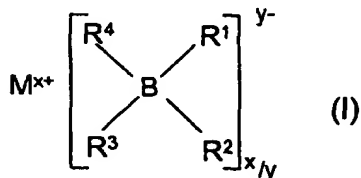
Leitsalz	Lösungsmittel (1:1)	Leitfähigkeit [mS/cm]
Lithiumbis[perfluorpinakolyl-O,O'(2-)]borat(1-)	EC/DMC	5,4
LiPF <sub>6</sub>	EC/DMC	5,0
Li[N(SO <sub>2</sub> CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	EC/DEC	5,8

Die Konzentration des Leitsalzes im Lösungsmittel beträgt 0,3 mol/l. Die Messungen wurden bei einer Temperatur von 25°C durchgeführt.

Die erfindungsgemäßen Salze besitzen für die Anwendung in elektrochemischen Zellen interessante Leitfähigkeiten, die mit bekannten Leitsalzen wie Lithiumhexafluorophosphat oder Lithiumimid vergleichbar sind.

## Patentansprüche

### 1. Boratsalze der allgemeinen Formel



worin bedeuten:

M ein Metallion oder Tetraalkylammoniumion

x, y 1, 2, 3, 4, 5 oder 6

R<sup>1</sup> bis R<sup>4</sup> gleich oder verschieden, gegebenenfalls durch eine Einfach- oder Doppelbindung direkt miteinander verbundener Alkoxy- oder Carboxyreste (C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>).

2. Boratsalze entsprechend Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß M, x, y und R<sup>1</sup> bis R<sup>4</sup> die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben und

R<sup>1</sup> bis R<sup>4</sup> optional teilweise oder vollständig durch elektronenziehende Gruppen substituiert sind, ausgewählt aus der Gruppe

# DE 199 59 722 A 1

F, Cl,  $N(C_nF_{(2n+1-x)}H_x)_2$ ,  $O(C_nF_{(2n+1-x)}H_x)$ ,  $SO_2(C_nF_{(2n+1-x)}H_x)$   
mit

n 1, 2, 3, 4, 5 oder 6 und

x 0 bis 13.

3. Elektrolyt, enthaltend mindestens eine Verbindung der Ansprüche 1 und 2.

5

4. Elektrolyt nach Anspruch 3, enthaltend mindestens noch ein anderes Leitsalz oder Additiv.

5. Elektrochemische Zelle, enthaltend einen Elektrolyten nach Anspruch 3 oder 4.

6. Batterie oder Superkondensator nach Anspruch 5.

7. Verwendung der Boratsalze gemäß der Ansprüche 1 und 2 zur Herstellung von Elektrolyten für elektrochemische Zellen, Batterien bzw. Superkondensatoren.

10

---

Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen

---

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

Abb. 1

